

523, 913
Rec'd PCT/PTO 07 FEB 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024816 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 39/02, 101/00, 57/00, A61L 15/24, 15/60 (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009406 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 2003 (25.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 39 074.6 26. August 2002 (26.08.2002) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DANIEL, Thomas [DE/DE]; Joseph-Haydn-Strasse 7, 67165 Waldsee (DE). RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinaecker Strasse 6, 60386 Frankfurt (DE). ELLIOTT, Mark [GB/DE]; Nietzschesstrasse 76, 67063 Ludwigshafen (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Strasse 2, 63637 Jossgrund-Oberndorf (DE). WENDKER, Martin [DE/DE]; Burkhardstrasse 9, 67549 Worms (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER ABSORBING AGENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERABSORBIERENDES MITTEL UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: Disclosed is a water absorbing agent which consists of (a) particles of a water absorbing polymer and (b) a polymer which contains nitrogen and which contains 5-17 mol/kg protonated nitrogen atoms in relation to the overall weight of said nitrogen-containing polymer. The inventive agent has an improved property profile with a high absorption capacity, improved fluid transmissibility and high water resistance.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Wasserabsorbierendes Mittel, das (a) Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats, und (b) ein stickstoffhaltiges Polymer, das 5 bis 17 mol/kg, bezogen auf das Gesamtgewicht des stickstoffhaltigen Polymers, protonierbare Stickstoffatome enthält. Das Mittel weist ein verbessertes Eigenschaftsprofil mit hoher Absorptionskapazität, verbesserter Flüssigkeitsweiterleitung sowie hoher Nassfestigkeit auf.

WO 2004/024816 A1

Wasserabsorbierendes Mittel und Verfahren zu seiner Herstellung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wasserabsorbierendes Mittel sowie Verfahren zu seiner Herstellung

- Wasserabsorbierende Polymerisate, die auch als Hydrogel-bildende
- 10 Polymerisate oder Superabsorber (Superabsorbing Polymers, im Folgenden als SAP abgekürzt) bezeichnet werden, sind bekannt. Hierbei handelt es sich um Netzwerke flexibler hydrophiler Polymerisate, die sowohl ionischer als auch nichtionischer Natur sein können. Diese sind in der Lage, wässrige Flüssigkeiten unter Bildung eines Hydrogels zu absorbieren und damit zu binden. Einen umfassenden Überblick über SAP, ihre Anwendung und ihre Herstellung gibt F.L. Buchholz und A.T. Graham (Herausgeber) in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Wiley-VCH, New York, 1998.
- 20 SAP finden insbesondere in Hygieneartikeln wie Windeln, Inkontinenzeinlagen und -hosen, Damenbinden und dergleichen zur Absorption von Körperflüssigkeiten Verwendung. In den letzten Jahren besteht eine zunehmende Tendenz, die Hygieneartikel aus ästhetischen Gründen und unter Umweltaspekten immer dünner und kleiner
- 25 zu gestalten. Hierzu ist es erforderlich, dass die SAPs über eine gute Flüssigkeitsverteilung und -weiterleitung sowie über eine hohe Quellfähigkeit verfügen. Problematisch ist hierbei vielfach, dass der Superabsorber an der Eintrittsstelle der Flüssigkeit stark quillt und eine Sperrschicht für nachfolgende Flüssigkeits-
- 30 mengen bildet. Hierdurch wird eine Weiterleitung und Verteilung der Flüssigkeit im Absorptionskern verhindert. Diese Eigenart des Superabsorbers wird auch als "Gelblocking-Effekt" bezeichnet. Nachfolgende Flüssigkeitsmengen werden dann nicht mehr vom Absorptionskern aufgenommen, und es kommt zur unkontrollierten Verteilung der Flüssigkeit auf der Windeloberfläche und im Extremfall zum Austritt der Flüssigkeit. In diesem Zusammenhang ist es auch wichtig, dass die SAP im gequollenem Zustand über eine hohe Gelfestigkeit verfügen. Gele mit nur einer geringen Gelfestigkeit werden unter Druck, z. B. Körperdruck, deformiert und verstopfen
- 40 die Poren des Absorptionskerns.

Die Gelfestigkeit und damit die Permeabilität eines SAPs lässt sich zwar durch Erhöhung der Vernetzungsdichte verbessern, jedoch verringert dies das Endabsorptionsvermögen des SAPs. Um eine hohe Permeabilität zu erreichen, müssen die Poren im SAP einen großen Durchmesser aufweisen und muss somit der Anteil an SAP-Teilchen geringer Korngröße in wirtschaftlich und technisch nachteiliger Weise verringert werden.

Ein weiteres Problem wasserquellbarer Polymere ist ihr extrahierbarer Anteil. Wasserquellbare Polymere enthalten stets herstellungsbedingt einen gewissen Anteil an extrahierbaren Bestandteilen wie Natriumpolyacrylat. Zum anderen kann das polymere Netzwerk beim Quellen reißen, so dass unter Anwendungsbedingungen sich der Anteil an Extrahierbaren weiter erhöht. Dies gilt insbesondere für stark gequollene Gele. Beim Kontakt der wasserquellbaren Polymerisate mit Körperflüssigkeiten werden die extrahierbaren Anteile ausgewaschen. Sie verdicken die Flüssigkeit, wandern an die Oberfläche und verhindern damit ein Eindringen weiterer Flüssigkeit, d. h. je höher der Anteil an Extrahierbaren ist um so geringer ist die Flüssigkeitsweiterleitung.

Die EP-A 0 761 241 beschreibt absorbierende Mittel, die ein absorbierendes Harz und ein wasserunlösliches anorganisches Pulver und/oder ein Polyamin mit einem mittleren Molekulargewicht von wenigstens 5000 enthalten. Das wasserunlösliche anorganische Pulver ist vorzugsweise Siliciumdioxid und das Polyamin ist vorzugsweise Polyethylenimin.

Zur Verbesserung der Quellfähigkeit und der Flüssigkeitsweiterleitung sowie zur Erhöhung der Nassfestigkeit schlägt die US 6,099,950 die Mitverwendung von Polymeren wie Polyaminen und Polyiminen, wobei das Polymer mit wenigstens einem Bestandteil des Urins zu reagieren vermag, in wasserabsorbierenden Mitteln vor. Zu den geeigneten Polyaminen zählt beispielsweise Polyvinylamin und Polyallylamin.

Zur Verbesserung der Gelpermeabilität bei gleichbleibender Quellfähigkeit empfiehlt die ältere deutsche Patentanmeldung 101 02 429.0 wasserabsorbierende Mittel, die Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats enthalten, deren Oberfläche mit einem wasserunlöslichen Metallphosphat assoziiert ist.

Das Eigenschaftsprofil der beschriebenen wasserabsorbierenden Mittel ist jedoch nicht in allen Punkten zufriedenstellend. Es besteht ein Bedürfnis nach wasserabsorbierbaren Mitteln, die sowohl eine sehr hohe Flüssigkeitsweiterleitung oder Permeabilität (SFC) aufweisen, d. h. Flüssigkeit sehr gut durch die gequollene

Gelschicht hindurchlassen, als auch über ein sehr hohes Absorptionsvermögen verfügen. Ferner sollten sich die absorbierenden Mittel durch eine hohe Nassfestigkeit auszeichnen.

- 5 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, wasserabsorbierende Mittel bereitzustellen, die sich durch verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere durch eine gesteigerte Flüssigkeitsdurchlässigkeit (Permeabilität), hohe Absorptionskapazitäten sowohl unter Druck als auch unter freien
10 Quellbedingungen und eine hohe Nassfestigkeit auszeichnen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein wasserabsorbierendes Mittel, das umfasst

- (a) Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats, und
15 (b) ein stickstoffhaltiges Polymer, das 5 bis 17 mol/kg, vorzugsweise 5,5 bis 15 mol/kg, insbesondere 6,0 bis 12 mol/kg und ganz besonders bevorzugt 6,5 bis 10 mol/kg, bezogen auf das Gesamtgewicht des stickstoffhaltigen Polymers, protonierbare Stickstoffatome enthält.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittels.

- Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel weist üblicher-
25 weise eine oder mehrere, insbesondere alle, der folgenden Eigenschaften auf:

- eine Korngrößenverteilung, worin mehr als 98 Gew.-% der Teilchen eine Korngröße von 100 bis 850 μm , vorzugsweise
30 100 bis 600 μm und insbesondere 100 bis 500 μm aufweisen;
- Saline Flow Conductivity von wenigstens $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$, vorzugsweise von wenigstens $60 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ und insbesondere von wenigstens $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$;
- 35 - Ball Burst Strength (30 min) [BBS (30 min)] von wenigstens 50 gf, vorzugsweise wenigstens 90 gf und insbesondere wenigstens 110 gf;
- Ball Burst Strength (16 h) [BBS (16 h)] von wenigstens 50 gf, vorzugsweise wenigstens 75 gf und insbesondere wenig-
40 stens 100 gf;
- einen Quotienten [BBS (30 min) - BBS (16 h)]/BBS (30 min) von weniger als 0,8, vorzugsweise weniger als 0,5 und insbesondere weniger als 0,4;
- CRC von 20 bis 33 g/g;
- 45 - eine AUL (0,7 psi) von 17 bis 27 g/g.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels, wie insbesondere die Flüssigkeitsweiterleitung (SFC), Quellfähigkeit (CRC), Absorption unter Druck (AUL 0,7 psi), stark vom Anteil der protonierbaren Stickstoffatome im stickstoffhaltigen Polymer (im Folgenden auch: "Ladungsdichte") abhängen. So erzielt man mit stickstoffhaltigen Polymeren mit einer Ladungsdichte im angegebenen Bereich eine deutlich verbesserte Flüssigkeitsweiterleitung (SFC), eine verbesserte Quellfähigkeit (CRC), verbesserte Absorption unter Druck (AUL 0,7 psi) bei vergleichbarer Nassfestigkeit (BBS) als mit stickstoffhaltigen Polymeren mit einer Ladungsdichte außerhalb des angegebenen Bereichs.

Unter "protonierbaren Stickstoffatomen" werden Stickstoffatome in funktionellen Gruppen angesehen, die in wässrigem Medium (prinzipiell) protonierbar sind, unabhängig davon, ob die Gruppen bei einem bestimmten pH-Wert tatsächlich protoniert vorliegen. Vorzugsweise handelt es sich um primäre Aminogruppen.

Zu den geeigneten stickstoffhaltigen Polymeren zählen die Produkte der kontrollierten Hydrolyse von Homo- und Copolymeren von N-Vinylcarbonsäureamiden und/oder N-Vinylcarbonsäureimiden. Bei der kontrollierten Hydrolyse wird von einem Teil der einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamid- oder N-Vinylcarbonsäureimid-Einheiten die Acylgruppe(n) durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen unter Bildung von Vinylamineinheiten abgespalten.

Als N-Vinylcarbonsäureamide kommen grundsätzlich offenkettige und cyclische N-Vinylcarbonsäureamide in Betracht. Bevorzugte N-Vinylcarbonsäureamide sind offenkettige N-Vinylcarbonsäureamide, insbesondere solche offenkettige N-Vinylcarbonsäureamide, deren Hydrolyse ein primäres Amin liefert. Beispiele für besonders geeignete N-Vinylcarbonsäureamide sind N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinylpropionamid, insbesondere N-Vinylformamid. Beispiele für geeignete N-Vinylimide sind N-Vinylsuccinimid und N-Vinylphthalimid. Die genannten Monomeren können entweder allein oder in Mischung untereinander polymerisiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem stickstoffhaltigen Polymer um ein Homopolymerisat des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 30 bis 80 mol.-%, vorzugsweise 40 bis 60 mol.-%. Die Herstellung derartiger teilweise hydrolysierter Polyvinylamide (umgangssprachlich auch "teilhydrolysierte Polyvinylamine" genannt) ist beispielsweise in der DE 31 28 478 beschrieben, auf die hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird. Lösungen vollständig oder teilweise hydrolysierter Polyvinylformamide sind im Handel erhältlich und werden beispiels-

weise von der BASF Aktiengesellschaft unter den Handelsnamen Basocoll®, Luredur® sowie Catiofast® vertrieben.

Die Hydrolyse lässt sich besonders vorteilhaft im alkalischen Medium durchführen, beispielsweise in einem pH-Bereich von 9 bis 14. Dieser pH-Wert wird vorzugsweise durch Zugabe von wässrigem Alkalihydroxid wie Natronlauge oder Kalilauge eingestellt. Es ist jedoch auch möglich, Ammoniak, Amine und Erdalkalihydroxide wie Calciumhydroxid zu verwenden. Die Hydrolyse lässt sich ebenfalls im saurem Medium durchführen, beispielsweise in einem pH-Bereich von 0 bis 3. Geeignete Säuren sind Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Sulfonsäuren wie Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure oder anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure.

Über die Konzentration an Säure oder Base lässt sich der Hydrolysegrad des Polyvinylamins einstellen. Üblicherweise setzt man pro Mol zu hydrolysierendes Acylgruppenäquivalent im stickstoffhaltigen Polymer die Base in äquimolarer Menge ein, d. h. für einen Hydrolysegrad von 30 bis 80 Mol % verwendet man üblicherweise pro Acylgruppenäquivalent im stickstoffhaltigen Polymer 0,3 bis 0,8 Äquivalente einer Base, für einen Hydrolysegrad von 40 bis 60 Mol.-% verwendet man üblicherweise pro Acylgruppenäquivalent im stickstoffhaltigen Polymer 0,4 bis 0,6 Äquivalente einer Base.

Die Hydrolyse kann in verschiedenen Solventien wie Wasser, Alkoholen, Ammoniak und Aminen oder Mischungen, z. B. aus Wasser und Alkoholen oder wässrigen Lösungen von Ammoniak und/oder Aminen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse in Wasser oder in Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol. Die Nebenprodukte der Hydrolyse werden während oder nach der Hydrolyse aus dem System entfernt. Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise in einem Temperaturbereich von 40 bis 180 °C. Gegebenenfalls entfernt man das Lösungsmittel vollständig oder engt auf den gewünschten Gehalt ein.

Alternativ kann man als stickstoffhaltiges Polymer Copolymere verwenden, die einpolymerisierte Einheiten von Monomeren mit protonierbare Stickstoffatome umfassenden Seitengruppen und von Monomeren ohne protonierbare Stickstoffatome in einem geeigneten Verhältnis enthalten. Die Ladungsdichte LD errechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$LD = \frac{x_N}{x_N M_N + x_O M_O}$$

5

worin x_N für den molaren Anteil des protonierbare Stickstoffatome umfassenden Monomers im Copolymer, x_O für den molaren Anteil des Monomers ohne protonierbare Stickstoffatome im Copolymer, M_N für
10 das Molekulargewicht des protonierbare Stickstoffatome umfassenden Monomers und M_O für das Molekulargewicht des Monomers ohne protonierbare Stickstoffatome steht. Der Begriff "molarer Anteil" bezieht sich hierbei auf die Zusammensetzung einer für das gegebene Polymer repräsentativen Polymerkette.

15

Geeignete Monomere mit protonierbare Stickstoffatome umfassenden Seitengruppen sind z.B. Allylamin, Di(C_1 - C_4 -alkyl)aminoethylacrylat, N-Di(C_1 - C_4 -alkyl)aminoethyl-acrylamid, N-Di(C_1 - C_4 -alkyl)aminopropylacrylamid und dergleichen.

20

Anstelle der Monomeren mit protonierbare Stickstoffatome umfassenden Seitengruppen kann man auch Vorläufer-Monomere einpolymerisieren, aus denen die protonierbaren Stickstoffatome durch geeignete Nachbehandlung freigesetzt werden. Die Seitengruppen der
25 Vorläufer-Monomere können z. B. geschützte Aminogruppen enthalten, aus denen nach der Polymerisation die Schutzgruppe abgespalten wird. Geeignete Vorläufer-Monomere sind die weiter oben genannten N-Vinylcarbonsäureamide und/oder N-Vinylcarbonsäureimide, aus denen durch vollständige oder teilweise Hydrolyse Vinylami-
30 neinheiten entstehen. Die Menge an Monomeren ohne protonierbare Stickstoffatome und/oder der Hydrolysegrad der Einheiten der Vorläufer-Monomere wird so eingestellt, dass die angestrebte Ladungsdichte erhalten wird. Bevorzugt sind Copolymere, worin sämtliche Einheiten der Vorläufer-Monomere, wie N-Vinylformamid, hydrolysiert sind.
35

Geeignete Monomere ohne protonierbare Stickstoffatome sind ethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itakonsäure
40 und Vinyllessigsäure. Weiterhin sind als Comonomere geeignet: Vinylacetat, Acrylnitril, Methacrylnitril.

Als stickstoffhaltiges Polymer ist z. B. das Hydrolyseprodukt eines Copolymers von Vinylformamid und Acrylsäure geeignet. Der Vinylformamidanteil beträgt beispielsweise 40 bis 80 mol-% und der Acrylsäureanteil 60 bis 20 mol-%.
45

Das stickstoffhaltige Polymer weist vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 10000 bis 500000 Dalton, vorzugsweise 50000 bis 450000 Dalton, insbesondere 100000 bis 420000 Dalton auf.

5

Das stickstoffhaltige Polymer wird üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere bis 1,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats,

10 verwendet.

In einer Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel außerdem wenigstens ein feinteiliges, wasserunlösliches Salz, das unter anorganischen und organischen Salzen und Gemischen davon ausgewählt ist. Unter einem wasserunlöslichen Salz versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Salz, das bei einem pH-Wert von 7 eine Wasserlöslichkeit von weniger als 5 g/l, vorzugsweise von weniger als 3 g/l, insbesondere von weniger als 2 g/l und ganz besonders bevorzugt von weniger
20 als 1 g/l (bei 25 °C und 1 bar) aufweist. Die Mitverwendung des wasserunlöslichen Salzes kann die durch das stickstoffhaltige Polymer verursachte Klebrigkeit des wasserabsorbierenden Mittels während des Auftragens herabsetzen.

25 Geeignete Kationen in dem wasserunlöslichen Salz sind beispielsweise Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ln^{3+} (wobei Ln für Lanthanoide steht), Ti^{4+} , Zr^{4+} , Li^{+} oder Zn^{2+} . Geeignete anorganische anionische Gegenionen sind beispielsweise Carbonat, Sulfat, Hydrogencarbonat, Orthophosphat, Silicat, Oxid oder Hydroxid. Geeignete
30 anionische, organische Gegenionen sind beispielsweise Oxalat und Tartrat. Zweckmäßigerweise wählt man das Gegenion so aus, dass es mit dem stickstoffhaltigen Polymer keine wasserunlöslichen Komplexe bildet. Sofern ein Salz in verschiedenen Modifikationen vorkommt, sind alle Modifikationen des Salzes eingeschlossen.

35 Vorzugsweise sind die wasserunlöslichen anorganischen Salze ausgewählt unter Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Calciumsilicat, Calciumfluorid, Apatit, Magnesiumphosphat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Lithiumcarbonat, Lithiumphosphat, Zinkoxid, Zinkphosphat, Oxiden, Hydro-
40 xiden, Carbonaten und Phosphaten der Lanthanoiden, Natriumlanthanoidsulfat, Scandiumsulfat, Yttriumsulfat, Lanthansulfat, Scandiumhydroxid, Scandiumoxid, Aluminiumoxid, hydratisiertem Aluminiumoxid und Gemischen davon. Unter dem Begriff Apatit versteht man die Fluor-, Hydroxyl-, Chlor-, Carbonat- und Carbonat-Fluorapatite. Vorzugsweise sind die organischen wasserunlöslichen Salze
45 ausgewählt unter Calciumoxalat, Scandiumoxalat, den Oxalaten der Lanthanoiden und Gemischen davon. Insbesondere eignen sich Cal-

cium- und Magnesiumsalze wie Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Calciumsulfat und Gemische davon.

- 5 Das feinteilige wasserunlösliche Salz weist üblicherweise eine mittlere Teilchengröße von weniger als 500 µm, vorzugsweise von weniger als 200 µm, insbesondere von weniger als 100 µm, besonders bevorzugt weniger als 50 µm und ganz besonders bevorzugt von weniger als 20 µm und am stärksten bevorzugt im Bereich von 1 bis 10
10 µm auf.

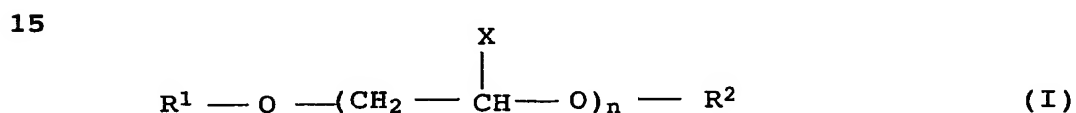
- Falls verwendet, wird das feinteilige, wasserunlösliche Salz in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt
15 0,001 bis 2 Gew.-%, und am stärksten bevorzugt zwischen 0,001 und 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats, eingesetzt.

- Um ein Stauben des feinteiligen wasserunlöslichen Salzes und/oder
20 das Entmischen des feinteiligen wasserunlöslichen Salzes und des wasserabsorbierenden Polymerisats zu verhindern, kann es sich empfehlen, das feinteilige wasserunlösliche Salz und/oder das wasserabsorbierenden Polymerisat mit einem Staubbindemittel zu benetzen. Als Staubbindemittel eignen sich niedermolekulare Ver-
25 bindungen, die weniger flüchtig sind als Wasser und vorzugsweise physiologisch unbedenklich sind. Geeignete Staubbindemittel sind beispielsweise Polyole, vorzugsweise C₁-C₁₀-Polyhydroxyverbindungen wie 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Sorbit. Ein bevorzugtes Staubbindemittel ist 1,2-Propandiol.

- 30 Das Staubbindemittel wird in einer Menge bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise bis 3 Gew.-%, insbesondere bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats, verwendet.

- 35 Als wasserabsorbierende Polymerisate eignen sich alle im Stand der Technik bekannten wasserabsorbierenden Polymerisate. Geeignete wasserabsorbierende Polymerisate sind insbesondere Polymerisate hydrophiler Monomere, Pfropf(co)polymere eines oder mehrerer hydrophiler Monomere auf einer geeigneten Pfropfgrundlage,
40 vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetzte Polyether oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie Guarderivate, Alginat oder Carrageenane.

Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Hierzu zählen Stärken, d. h. native Stärken aus der Gruppe der Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke
 5 oder deren Mischungen, modifizierte Stärken, Stärkeabbauprodukte, z. B. oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaute Stärken, Dextrine, z. B. Röstdextrine sowie niedere Oligo- und Polysaccharide, z. B. Cyclodextrine mit 4 bis 8 Ringgliedern. Als Oligo- und Polysaccharide kommen weiterhin Cellulose, Stärke- und Cellu-
 10 losederivate in Betracht. Ferner eignen sich Polyvinylalkohole, Polyamine, Polyamide, hydrophile Polyester oder Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxid und Polypropylenoxid. Geeignete Polyalkylenoxide weisen die allgemeine Formel I auf,



20
 worin

R^1 , R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl;
 C_2 - C_6 -Alkenyl; Aryl, insbesondere Phenyl; oder
 25 (Meth)acryloyl stehen;

X für Wasserstoff oder Methyl und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 1000, insbesondere 10 bis
 30 400 steht.

Vorzugsweise verwendet man als wasserabsorbierende Polymerisate Polymere monoethylenisch ungesättigter Säuren. Diese liegen vorzugsweise zumindest teilweise in Form ihrer Salze, insbesondere
 35 der Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, oder als Ammoniumsalze vor. Derartige Polymerisate quellen beim Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten besonders gut zu Gelen auf.

Besonders bevorzugt sind vernetzte wasserabsorbierende Polymeri-
 40 sate monoethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25 bis 100 % als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

45

Derartige Polymere erhält man z. B. durch Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Säuren oder deren Salzen in Gegenwart von Vernetzern. Allerdings kann man auch ohne Vernetzer polymerisieren und nachträglich vernetzen.

5

Das wasserabsorbierende Polymerisat ist vorzugsweise aufgebaut aus

- 10 - 49,9 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines unter monoethylenisch ungesättigten Säuren und deren Salzen ausgewählten Monomers A,
- 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines von dem Monomeren A verschiedenen, nicht vernetzend wirkenden monoethylenisch ungesättigten Monomers B und
- 15 - 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 14 Gew.-% wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomers C.

- 20 Zu den Monomeren A zählen monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 25 vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, die auch in Form ihrer Salze oder Anhydride eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid,
- 25 Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Zu den Monomeren A zählen weiterhin die Halbesten von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z. B. von Maleinsäure wie Maleinsäuremonomethylester. Zu den Monomeren A zählen auch mono-
- 30 ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure,
- 35 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure und die Salze, insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren. Die Monomere A können als solche oder als Mischungen untereinander eingesetzt werden. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich sämtlich auf die Säure-
- 40 form.

- Bevorzugte Monomere A sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren. Bevorzugte Monomere A sind Acrylsäure und Mischun-
- 45 gen der Acrylsäure mit anderen Monomeren A, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure. Beson-

ders bevorzugt umfassen die Monomere A als Hauptbestandteil Acrylsäure.

- Zur Optimierung von Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymeri-
- 5 sate kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Monomere B einzusetzen, die von den Monomeren A verschieden sind, d. h. die keine Säuregruppen tragen, aber mit den Monomeren A copolymerisierbar sind und nicht vernetzend wirken. Hierzu gehören beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Nitrile wie
- 10 Acrylnitril, Methacrylnitril, die Amide der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylamide wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Zu den Monomeren zählen außerdem Vinylester gesättigter C₁-C₄-Car-
- 15 bonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat und Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C₁-C₁₈-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure,
- 20 Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropy-
- 25 lenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert-Butylstyrol.
- 30 Als vernetzend wirkende Monomere C kommen solche Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Poly-
- 35 ethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldimethacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von
- 40 Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zwei-, drei-, vier- oder fünffach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan,

- Pentaerythrit oder Dipentaerythrit, Ester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit ethylenisch ungesättigten Alkoholen wie Allylalkohol, Cyclohexenol und Dicyclopentenylalkohol, z.B. Allylacrylat und Allylmethacrylat, weiterhin Triallylamin, Dial-
- 5 kyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, Tetraallylethyldiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrit-
- 10 triallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und Divinylethylenharnstoff.
- 15 Davon sind wasserlösliche Monomere bevorzugt, d. h. Verbindungen, deren Wasserlöslichkeit bei 20 °C wenigstens 50 g/l beträgt. Hierzu zählen z. B. Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylen-
- 20 glykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und Divinylharnstoff.
- 25 Als Monomere C kommen weiterhin solche in Betracht, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung sowie wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, die hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Carboxylgruppen komplementär ist. Zu funktionellen Gruppen mit komplementärer Reaktivität ge-
- 30 genüber Carboxylgruppen zählen beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxy- und Aziridinogruppen. Verwendung finden z. B. die Hydroxyalkylester der vorstehend erwähnten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,
- 35 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole, wie N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in
- 40 quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation verwendet werden. Außerdem eignen sich Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat oder Diethylaminoethylmethacrylat. Diese basischen Ester werden vorzugsweise in quarternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weiter-
- 45 hin eignet sich auch Glycid(meth)acrylat.

Als vernetzende Monomere C können ferner Verbindungen fungieren, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber der Carboxylgruppe des Polymers komplementär sind. Geeignete funktionelle Gruppen sind die bereits vorstehend genannten funktionellen Gruppen, wie Hydroxyl-, Amino-, Epoxy und Aziridingruppen sowie Isocyanat-, Ester- und Amidogruppen. Zu den geeigneten Vernetzern dieses Typs zählen beispielsweise Aminoalkohole, wie Ethanolamin oder Triethanolamin, Di- und Polyole, wie 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000, Ester wie Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykol-diglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridiny)-propionat], Diamide der Kohlensäure, wie 1,6-Hexamethylen-diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen, wie Epichlorhydrin und α -Methylepipfluorhydrin, Polyisocyanate, wie 2,4-Toluyldiisocyanat und Hexamethyldiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine, wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

Die wasserabsorbierenden Polymerisate können hergestellt werden, indem man die Monomere A, B und C, gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Pflropfgrundlage, in wässriger Lösung einer radikalischen Polymerisation unterwirft. Die Polymerisation kann sowohl in homogener wässriger Phase als auch als Suspensionspolymerisation erfolgen, wobei die wässrige Lösung der Monomere die disperse Phase bildet.

Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung als sogenannte Gelpolymerisation. Hierzu wird z. B. eine 10 bis 70 gew.-%ige wässrige Lösung der Monomere A, B und C, gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Pfropfgrundlage, mittels eines Polymerisationsinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel im Temperaturbereich von 0 °C und 150 °C, vorzugsweise im Bereich von 10 °C und 100 °C, und kann sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden. Geeignete Maßnahmen sind z. B. in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Kapitel 3, erläutert, worauf hiermit Bezug genommen wird. Als Polymerisationsreaktoren kommen die zur Herstellung üblichen Reaktoren, im Falle der Lösungspolymerisation insbesondere Bandreaktoren und Knetter, in Betracht (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Kapitel 3.2.3). Die Polymerisate werden besonders bevorzugt nach einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Knetverfahren hergestellt.

Als Initiatoren kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die beim Erwärmen auf Polymerisationstemperatur unter Bildung von Radikalen zerfallen. Die Polymerisation kann auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, z. B. UV-Strahlung, in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich.

Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Peroxoverbindungen wie organische Peroxide, organische Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Perborate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperneohehexanoat, tert-Butylperisobutyrat, tert-Butylper-2-ethylhexanoat, tert-Butylperisononanoat, tert-Butylperma-

leat, tert-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristilperoxidicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butyl-
5 per-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Di-laurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z. B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid,
10 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden
15 Monomeren.

Die bevorzugten Redoxinitiatoren zählen zu den wasserlöslichen Initiatoren und enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Peroxoverbindungen und als reduzierende
20 Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyro-sulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators
25 Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise 3×10^{-6} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

30

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren.

35 Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polymere, die durch die Polymerisation der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomere hergestellt wurden und die typischerweise ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen
40 umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220 °C erfolgen. Als Vernetzer fungieren die vorstehend erwähnten Monomere C, die wenigstens zwei funktionelle Gruppe mit komplementärer Reaktivität gegenüber
45 Carboxylgruppen aufweisen.

Zur nachträglichen Vernetzung werden die Vernetzer den erhaltenen Polymeren in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 14 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymers, zugesetzt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymerisate fallen nach der Polymerisation in der Regel als Hydrogele mit einem Feuchtigkeitsgehalt von z. B. 0 bis 90 Gew.-%, meist 20 bis 90 Gew.-% an, die in der Regel zunächst nach bekannten Methoden grob zerkleinert werden. Die Grobzerkleinerung der Hydrogele erfolgt mittels üblicher Reiß-
10 und/oder Schneidwerkzeuge, z. B. durch die Wirkung einer Ausstragspumpe im Falle der Polymerisation in einem zylindrischen Reaktor oder durch eine Schneidwalze oder Schneidwalzenkombination im Falle der Bandpolymerisation.
- 15 Sofern die Monomere A in nicht neutralisierter Form eingesetzt worden sind, kann man das erhaltene saure Polymerisat auf den gewünschten Neutralisationsgrad von in der Regel wenigstens 25 bis 90 mol-%, vorzugsweise 50 bis 80 mol-%, insbesondere 65 bis 80 mol-% und ganz besonders bevorzugt 70 bis 78 mol.-%, bezogen auf
20 Säuregruppen tragende Monomereinheiten, bringen. Alternativ kann die Einstellung des Neutralisationsgrades auch vor oder während der Polymerisation, z. B. im Knetter, vorgenommen werden.

- Als Neutralisationsmittel kommen Alkalimetallbasen oder Ammoniak
25 bzw. Amine in Frage. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüberhinaus können für
30 die Neutralisation primäre, sekundäre und tertiäre Amine eingesetzt werden.

- Das wasserabsorbierende Polymerisat weist üblicherweise einen pH-Wert im Bereich von 4,0 bis 7,5, vorzugsweise im Bereich von 5,0
35 bis 7,5, insbesondere im Bereich von 5,5 bis 7,0 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5,5 bis 6,5 auf.

- Das so erhaltene, vorzugsweise (teil)neutralisierte Polymerisat wird anschließend bei erhöhter Temperatur, z. B. im Bereich von
40 80 °C bis 250 °C und insbesondere im Bereich von 100 °C bis 180 °C, nach bekannten Verfahren getrocknet (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology" Kapitel 3.2.5). Hierbei erhält man die Polymerisate in Form von Pulvern oder Granulaten, die gegebenenfalls zur Einstellung der Partikelgröße noch mehreren Mahl- und Sieb-
45 vorgängen unterworfen werden (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology" Kapitel 3.2.6 und 3.2.7).

Vorzugsweise wird das erhaltene teilchenförmige Polymerisat anschließend oberflächennachvernetzt. Hierzu werden Verbindungen, die mit den sauren funktionellen Gruppen der Polymere unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Polymerisat-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Aceton.

10 Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise:

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,
15
- Alkoxysilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
20
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- 25 - Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 – 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie
30 Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
35
- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehydharze,
- 40 - Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4,
- Salze mehrwertiger Metalle, wie beispielsweise Aluminiumsulfat.
45

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

- 5 Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.
- 10 Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellerischer, Wirbelschichtmischer und Schugimix.
- 15 Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, bevorzugt 80 bis 190 °C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases. Gegebenenfalls enthält die Vernetzer-
- 25 Lösung wenigstens ein Tensid.

Üblicherweise weist das wasserabsorbierende Polymerisat eine Partikelgröße von weniger als 850 µm, vorzugsweise 100 bis 600 µm, insbesondere 100 bis 500 µm auf.

30

- Der Gehalt an Extrahierbaren beträgt nach 16stündiger Extraktion (mit 0,9 Gew.-%iger wässriger NaCl-Lösung) üblicherweise weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 22 Gew.-% und insbesondere weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats.
- 35

- Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel kann außerdem einen Träger enthalten. Gewöhnlich ist der Träger ein Fasermaterial, das unter Cellulose, modifizierter Cellulose, Rayon, Polyester, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polypropylen, hydrophilisiertem Nylon, Polyethylen, Polyacryl, Polyamiden, Polystyrol, Polyurethan, Polyacrylnitril ausgewählt ist. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff verwendet. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1 bis 200 µm, bevorzugt 10 bis 100 µm. Darüberhinaus haben die Fasern vorzugsweise eine Mindestlänge von etwa 1 mm.
- 40
- 45

Der Anteil des Fasermaterials bezogen auf die Gesamtmenge des wasserabsorbierenden Polymerisats beträgt üblicherweise bis zu 10000 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 60 Gew.-%.

5

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittels geht man von einem teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisat aus, das in getrockneter Form oder als zerkleinertes Hydrogel vorliegt und bringt die Teilchen in Kontakt mit dem
10 stickstoffhaltigen Polymer, z. B. indem man auf die Oberfläche der Teilchen des wasserabsorbierenden Polymerisates das stickstoffhaltige Polymer, vorzugsweise in Form einer Lösung aufbringt. In der Regel führt man abschließend einen Trocknungsschritt durch. Alternativ kann man die Teilchen des wasserabsor-
15 bierenden Polymerisates mit einem Träger in Kontakt bringen, auf den man zuvor das stickstoffhaltige Polymer aufgebracht hat.

Geeignete Lösungsmittel für das stickstoffhaltige Polymer sind Wasser oder organische Lösungsmittel, wie Alkohole, beispielsweise
20 weise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ketone, beispielsweise Aceton, Methylethylketon oder Gemische von Wasser mit den vorstehend genannten organischen Lösungsmitteln. Soweit man als stickstoffhaltiges Polymer ein (teil)hydrolysiertes Polyvinylamid verwendet, kann die bei der (Partial)hydrolyse erhaltene Lösung unmittel-
25 bar verwendet werden. Die Konzentration des stickstoffhaltigen Polymers in dem Lösungsmittel kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Im Allgemeinen liegt sie im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%.

30 Gegebenenfalls kann die Lösung des stickstoffhaltigen Polymers ein Tensid enthalten. Alternativ kann man vor dem Aufbringen der Lösung des stickstoffhaltigen Polymers auf das wasserabsorbierende Polymerisat zunächst ein Tensid aufbringen. Das Aufbringen des Tensids kann beispielsweise während der Oberflächennachver-
35 netzung erfolgen. Das Tensid dient dazu, die Oberflächenspannung der Lösung herabzusetzen und eine gleichmäßige Benetzung zu fördern. Geeignete Tenside sind nichtionische, anionische und kationische Tenside sowie Gemische davon. Vorzugsweise enthält das wasserabsorbierende Mittel nichtionische Tenside. Als nichtioni-
40 sche Tenside eignen sich beispielsweise Sorbitanester, wie die Mono-, Di- oder Triester der Sorbitane mit C₈-C₁₈-Carbonsäuren wie Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Polysorbate; Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoff-
atomen in der Alkylkette und 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5
45 Glucosideinheiten; N-Alkylglucamide; Alkylaminalkoxilate oder Alkylamidethoxylate; alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate; Blockpolymerisate von Ethy-

20

lenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid; Alkylphenoethoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten.

Die Menge des Tensids beträgt in der Regel 0,01 bis 0,5 Gew.-%, 5 bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, und liegt insbesondere unterhalb 0,05 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisat.

In einer bevorzugten Ausführungsform sprüht man die Lösung des 10 stickstoffhaltiges Polymers in einem Reaktionsmischer oder einer Misch- und Trocknungsanlage, wie beispielsweise einem Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer oder Schugi-Mix, auf das wasserabsorbierende Polymerisat auf. Das Auftragen erfolgt in 15 der Regel bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100 °C. Üblicherweise erfolgt das Auftragen im Anschluss an die Trocknung der (oberflächen)nachvernetzten, häufig noch warmen Teilchen des wasserabsorbierenden Polymerisates.

20 Nach Aufsprühen der Lösung erfolgt üblicherweise ein Temperaturbehandlungsschritt, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 40 und 140 °C, bevorzugt 40 bis 120 °C, und besonders bevorzugt zwischen 60 und 120 °C. Üblicherweise führt man den Temperaturnachbehandlungsschritt solange aus, bis 25 das wasserabsorbierende Mittel den gewünschten Trocknungsgrad aufweist. Der Restfeuchtigkeitsgehalt liegt in der Regel unterhalb 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 3 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Mittels. 30 Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases. Der Temperaturnachbehandlungsschritt verbessert die Rieselfähigkeit des wasserabsorbierenden Mittels.

35 Bei Trocknungstemperaturen von mehr als 140 °C nimmt die SFC des erhaltenen wasserabsorbierenden Mittels zwar zu, aber die Nassfestigkeit des wasserabsorbierenden Mittels verschlechtert sich. Vermutlich bilden sich bei hohen Temperaturen übermäßig viele kovalente Bindungen zwischen dem stickstoffhaltigen Polymer und 40 z.B. den Carboxylgruppen des wasserabsorbierenden Polymerisats aus. Dies führt zur Herabsetzung der Beweglichkeit des stickstoffhaltigen Polymers und die Fähigkeit des stickstoffhaltigen Polymers nimmt ab, ein Teilchen des wasserabsorbierenden Polymerisats mit einem anderen zu verknüpfen.

Alternativ kann man auch den zuvor genannten Träger mit dem stickstoffhaltigen Polymer beschichten, z. B. durch Aufsprühen einer Lösung des stickstoffhaltigen Polymers. Anschließend mischt man den beschichteten Träger gründlich mit den Teilchen des was-
5 serabsorbierenden Polymerisats oder platziert den beschichteten Träger in unmittelbarer Nachbarschaft zum wasserabsorbierenden Polymerisat.

Sofern man ein feinteiliges, wasserunlösliches Salz und gegeben-
10 nenfalls ein Staubbindemittel mitverwendet, kann der Auftrag oder das Vermischen mit diesen Bestandteilen vor, gleichzeitig oder nach dem Auftrag des stickstoffhaltigen Polymers erfolgen.

Das Aufbringen des feinteiligen, wasserunlöslichen Salzes kann
15 beispielsweise durch inniges Vermischen erfolgen. Üblicherweise fügt man das feinteilige, wasserunlösliche Salz bei Raumtemperatur zum teilchenförmigen, wasserabsorbierenden Polymerisat und mischt solange, bis eine homogene Mischung vorliegt. Das Mischen kann unter Verwendung üblicher Vorrichtungen, beispielsweise mit
20 einem Trommelmischer, Bandschneckenmischer oder Siloschneckenmischer, erfolgen. Das Vermischen mit dem feinteiligen wasserunlöslichen Salz kann vor oder nach einer Oberflächennachvernetzung erfolgen, z. B. während des Temperaturnachbehandlungsschrittes nach dem Aufbringen des Nachvernetzungsmittels.

25 Das Staubbindemittel wird zweckmäßigerweise in Form einer wässrigen Lösung aufgebracht, vorzugsweise während oder nach dem innigen Mischen mit dem wasserunlöslichen Salz. Man kann das Staubbindemittel auch in die Lösung des stickstoffhaltigen Poly-
30 mers mit einbeziehen.

Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel eignet sich hervorragend als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten. Es kann mit Vorteil zur
35 Herstellung von Hygieneartikeln wie Windeln, Inkontinenzeinlagen und -hosen, Tampons oder Damenbinden verwendet werden. Es eignet sich ferner zur Absorption von Wundflüssigkeit in Pflastern, Kompressen und sonstigen Wundauflagen. Sie können ferner zur Bodenverbesserung, z. B. als Wasser zurückhaltendes Mittel im land-
40 wirtschaftlichen Gartenbau, verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

45 I Beschreibung der Testmethoden

1. Zentrifugenretentionskapazität (CRC: Centrifuge Retention Capacity)

Hierbei wird die freie Quellbarkeit des Hydrogel-bildenden Polymerisats im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden $0,2000 \pm 0,0050$ g getrocknetes Polymerisat in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalzlösung/1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 G zentrifugiert und danach zur Bestimmung der absorbierten Flüssigkeitsmenge gewogen.

2. Absorption unter Druck (AUL Absorbency Under Load) (0,7 psi)

Die Meßzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi ist ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 μ m aufweist. Zu der Meßzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Meßzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0,7 psi wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als W_0 notiert. Dann werden $0,900 \pm 0,005$ g wasserabsorbierendes Polymerisat in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Plexiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als W_a notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte der Petrischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Porosität 0 gelegt und soviel 0,9 gew.-%ige Natriumchloridlösung eingefüllt, dass die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne dass die Oberfläche der Filterplatte bedeckt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße $< 20 \mu$ m (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die keramische Platte gelegt. Der Plexiglas-Zylinder mit dem wasserabsorbierenden Polymerisat wird mit der Plastikplatte und dem Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Ple-

xiglas-Zylinder entfernt. Der das gequollene Polymerisat enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als W_b notiert.

- 5 Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL } 0,7 \text{ psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

3. Saline Flow Conductivity (SFC)

10

Die Testmethode zur Bestimmung der SFC ist in der US 5,599,335 beschrieben.

4. Ball Burst Strength (BBS)

15

Die Testmethode zur Bestimmung der BBS (30 min), d. h. vom Beginn der Quellung des Superabsorbers bis zur Messung vergehen 30 Minuten, ist in der US 6,121,509 beschrieben. Die Bestimmung der BBS (16 h) erfolgt analog zu der Bestimmung der BBS (30 min), aber vom Beginn der Quellung des Superabsorbers bis zur Messung vergehen 16 Stunden. In Abänderung zur US 6,121,509 steht das Vorratsgefäß auf der Waage und die Messzellen auf höhenverstellbaren Plattformen. Nach 30 Minuten bzw. 16 Stunden entfernt man das Stahlgewicht und überführt die Probe zur Messung in die Messapparatur. Die BBS ist ein Maß für die Nassfestigkeit des wasserabsorbierenden Polymerisates.

20

25

Die relative Abnahme der BBS (16 h vs. 30 min) wird wie folgt berechnet:

30

$$\text{BBS-Abnahme} = \frac{\text{BBS (30 min)} - \text{BBS (16 h)}}{\text{BBS (30 min)}} \times 100 \%$$

35

5. Extrahierbarer Anteil (16 h)

Die Bestimmung des extrahierbaren Anteils nach 16 Stunden erfolgt gemäß ISO/DIS 17190-10 (erhältlich über EDANA (European Disposables and Nonwovens Association)).

40

II Herstellungsbeispiele

45 Beispiele

Herstellung eines oberflächennachvernetzten Polymerisats

- Man stellte nach einem üblichen Verfahren ein Grundpolymerisat mit einer Zentrifugenretentionskapazität von 30 - 31 g/g her, das
- 5 aus Acrylsäure, Natriumacrylat und ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrat aufgebaut ist und einen Neutralisationsgrad der Acrylsäure von 75 Mol-% aufweist. Das nach Beendigung der Polymerisation erhaltene Gel wurde mechanisch zerkleinert. Das zerkleinerte Gel wurde dann im Labortrockenschrank getrocknet, mit einem
- 10 Laborwalzenstuhl gemahlen und schließlich bei 150 bis 850 µm abgeseibt. Das erhaltene Grundpolymer wurde in einem Pulvermischaggregat mittels einer Zweistoffdüse mit einer wässrigen oberflächennachvernetzer-Lösung (0,08 Gew.-% Oxazolidinon, 0,02 Gew.-% Sorbitanmonolaurat und 3,5 Gew.-% 1,2-Propandiol, jeweils bezogen
- 15 auf das Basispolymer) besprüht, danach sprühte man 0,5 Gew.-% Aluminiumsulfat (als wässrige 26,8 %ige Lösung), bezogen auf das Grundpolymerisat auf, und temperierte von etwa 80 min bei einer Temperatur von 175 - 180 °C. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und siebte auf eine Korngröße von 150 - 850 µm ab, um Klumpen zu entfernen. Das Polymerisat besaß folgende Korngrößenverteilung: 0,14
- 20 % (größer 850 µm), 35,8 % (300 - 600 µm), 63,3 % (150 - 300 µm) und weniger als 0,1 % (kleiner 150 µm). Die Kennzahlen des Polymerisats sind zum Vergleich in Tabelle 1 angegeben.
- 25 1200 g des vorstehend hergestellten Polymerisats wurden in einem 5 l Lödige-Pflugschar-Labormischer bei Raumtemperatur vorgelegt und danach 13 Minuten unter Mischen bei 200 U/min mittels einer Zweistoffdüse (Stickstoff als Zerstäubungsgas bei einem Druck von etwa 1 bar; die Flüssigkeit wurde über eine Pumpe eingespeist)
- 30 mit 65,71 g einer 7,3 Gew.-%igen wässrigen Polyvinylamin-Lösung unterschiedlichen Hydrolysegrades (Bsp. 1: Basocoll PR 8086, Hydrolysegrad 95 mol %; Beispiel 2: Basocoll Pr 8092, Hydrolysegrad 75 mol %; Bsp. 3: Luredur PR 8097, Hydrolysegrad 44 mol %; Bsp. 4: Basocoll PR 8095, Hydrolysegrad 31 mol %; Bsp. 5: Basocoll PR
- 35 8094, Hydrolysegrad 14 mol %, jeweils mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von etwa 400 000 Dalton) besprüht. Das erhaltene Produkt wurde anschließend in einen analogen vorgeheizten Lödige-Pflugschar-Labormischer überführt und bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 50 U/min etwa 60 min bei 100 °C getrocknet. Der
- 40 Anteil des stickstoffhaltigen Polymers betrug jeweils 0,4 Gew.-% bezogen auf das absorbierende Polymerisat. Die Kennzahlen der erhaltenen Produkte sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Wie man der Tabelle 1 entnehmen kann, nimmt die SFC und die BBS

45 in den Beispielen 2 und 3 im Vergleich zu den nicht erfindungsgemäßen Beispielen deutlich zu.

25

Des Weiteren wurde die Lagerstabilität des wasserabsorbierenden Mittels untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben. Die wasserabsorbierenden Mittel in den Beispielen 6 bis 10 wurden auf die zuvor beschriebene Weise hergestellt (Bsp. 6 und 7: Basocoll PR 8144, welches durch Ultrafiltration von den Nebenprodukten der Hydrolyse gereinigt wurde, Hydrolysegrad 95 mol %; Bsp. 8, 9 und 10: Luredur PR 8097, Hydrolysegrad 44 mol %). Der Anteil des stickstoffhaltigen Polymers betrug jeweils 0,4 Gew.-%, bezogen auf das absorbierende Polymerisat. Das wasserabsorbierende Mittel in Beispiel 10 wurde jedoch auf eine Korngröße von 150 bis 500 µm abgesiebt. Die Messungen erfolgten in den Beispielen 6, 8 und 10 direkt nach der Herstellung und in den Beispielen 7 und 9 nach einer 14tägigen Lagerung bei 60 °C.

15

Die Ergebnisse aus Tabelle 2 belegen, dass nach trockener Lagerung bei 60 °C über 14 Tage die Abnahme an BBS und AUL in dem erfindungsgemäßen Beispiel 9 deutlich geringer ist als in dem Vergleichsbeispiel 7. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Korngrößenverteilung des Polymerisats einen Einfluss auf SFC und BBS hat.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

Bei- spiel	HG*	protonierbare N-atome [mol/kg]	SFC $\times 10^{-7}$ [cm ³ · s/g]	BBS (30 min) [gf]	BBS (16 h) [gf]	BBS-Abnahme (30 min → 16 h) [%]	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]
Vgl.	--	--	111	<10	<10	-	27,5	23,4
1**	95	21,4	133	169	160	5	27,1	19,0
2	75	15,0	138	196	150	23	26,9	19,2
3	44	7,5	229	169	110	35	27,3	20,6
4	31	5,0	104	55	27	51	26,9	21,9
5**	14	2,1	111	21	-	-	26,9	21,1

HG*: Hydrolysegrad

** Vergleichsbeispiel

Tabelle 2:

Beispiel	gewichts- mittleres Molekular- gewicht des Polyvinyl- amins [Dalton]	HG* [mol %]	proto- mierbare N-atome [mol/kg]	Lagerzu- stand	SFC $\times 10^{-7}$ [cm ³ · s/g]	BBS (30 min) [gf]	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	Korngrö- ßenvertei- lung des Polymeri- sats [µm]
6**	35 000	95	21,4	frisch her- gestellt	150	137	26,9	20,2	150 - 850
7**	35 000	95	21,4	14 Tage bei 60 °C trocken ge- lagert	255	73	26,8	19,1	150 - 850
8	400 000	44	7,5	frisch her- gestellt	229	169	27,3	20,6	150 - 850
9	400 000	44	7,5	14 Tage bei 60 °C trocken ge- lagert	200	160	26,9	20,5	150 - 850
10	400 000	44	7,5	frisch her- gestellt	154	184	26,7	20,3	150 - 500

HG*: Hydrolysegrad

** Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierendes Mittel, umfassend
 - 5 (a) Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats, und
 - (b) ein stickstoffhaltiges Polymer, das 5 bis 17 mol/kg, bezogen auf das Gesamtgewicht des stickstoffhaltigen Polymers, protonierbare Stickstoffatome enthält.
- 10 2. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1, wobei das stickstoffhaltige Polymer ein Hydrolyseprodukt eines Homo- oder Copolymers eines N-Vinylcarbonsäureamids und/oder N-Vinylcarbonsäureimids ist.
- 15 3. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1 oder 2 mit einer
 - Korngrößenverteilung, worin mehr als 98 Gew.-% der Teilchen eine Korngröße von 100 bis 850 µm aufweisen,
 - Saline Flow Conductivity von wenigstens
 - 20 $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$,
 - Ball Burst Strength (30 min) von wenigstens 50 gf,
 - Ball Burst Strength (16 h) von wenigstens 50 gf und
 - einem Quotienten $[\text{BBS (30 min)} - \text{BBS (16 h)}] / \text{BBS (30 min)}$ von weniger als 0,8.
- 25 4. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 2, wobei das stickstoffhaltige Polymer ein Hydrolyseprodukt eines Homopolymerisats des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 30 bis 80 mol-% ist.
- 30 5. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei das stickstoffhaltige Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 10000 bis 500000 Dalton aufweist.
6. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 0,001 bis 5 Gew.-% stickstoffhaltiges Polymer, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats.
 - 35
7. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zusätzlich umfassend ein feinteiliges, wasserunlösliches Salz.
 - 40

8. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wasserabsorbierende Polymerisat aufgebaut ist aus
- 5 - 49,9 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines unter monoethylenisch ungesättigten Säuren und deren Salzen ausgewählten Monomers A,
- 10 - 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von dem Monomeren A verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomers B und
- 0,001 bis 20 Gew.-% wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomers C.
- 15 9. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Teilchen des wasserabsorbierenden Polymerisats oberflächennachvernetzt sind.
- 20 10. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, außerdem enthaltend einen Träger, der ausgewählt ist unter Zellulose, modifizierter Zellulose, Rayon, Polypropylen, Polyester, hydrophilisiertem Nylon, Polyethylen, Polyacryl, Polyamiden, Polystyrol, Polyurethan, Polyacrylnitril.
- 25 11. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 10, wobei das stickstoffhaltige Polymer auf den Träger aufgebracht ist.
- 30 12. Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Mittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das stickstoffhaltige Polymer oder eine Lösung davon auf die Teilchen des wasserabsorbierenden Polymerisat aufträgt und gegebenenfalls trocknet.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L39/02 C08L101/00 C08L57/00 A61L15/24 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 121 409 A (LOBO LETICIA L ET AL) 19 September 2000 (2000-09-19) claims 1,17	1-12
A	GB 811 135 A (BASF AG) 2 April 1959 (1959-04-02) claims 1-3	1-12
A	US 4 987 182 A (CREASY WALTER S) 22 January 1991 (1991-01-22) column 2, line 38; claim 1	1-12
A	EP 0 761 241 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 12 March 1997 (1997-03-12) cited in the application claims 1-10	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2003

Date of mailing of the international search report

16/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09406

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6121409	A	19-09-2000	US 5981689 A	09-11-1999
			AU 1396499 A	07-06-1999
			BR 9814680 A	03-10-2000
			CA 2310675 A1	27-05-1999
			CN 1286702 T	07-03-2001
			EP 1034194 A1	13-09-2000
			FI 20001106 A	29-06-2000
			JP 2001523737 T	27-11-2001
			NO 20002547 A	13-06-2000
			PL 340545 A1	12-02-2001
			WO 9925745 A1	27-05-1999
			US 6194631 B1	27-02-2001
			US 2001007064 A1	05-07-2001
			ZA 9810466 A	17-05-1999
GB 811135	A	02-04-1959	FR 1193628 A	04-11-1959
US 4987182	A	22-01-1991	US 4847324 A	11-07-1989
			AT 97940 T	15-12-1993
			DE 68911021 D1	13-01-1994
			DE 68911021 T2	31-03-1994
			EP 0339731 A1	02-11-1989
			ES 2059700 T3	16-11-1994
EP 0761241	A	12-03-1997	JP 9157534 A	17-06-1997
			DE 69628791 D1	31-07-2003
			EP 1358892 A1	05-11-2003
			EP 0761241 A2	12-03-1997
			JP 3335843 B2	21-10-2002
			JP 9124955 A	13-05-1997
			JP 2000342963 A	12-12-2000
			KR 197888 B1	15-06-1999
			SG 84496 A1	20-11-2001
			TW 522024 B	01-03-2003
			US 5797893 A	25-08-1998

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

International Patent Class. Zeichen

PCT/EP 03/09406

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L39/02 C08L101/00 C08L57/00 A61L15/24 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L A61L

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 121 409 A (LOBO LETICIA L ET AL) 19. September 2000 (2000-09-19) Ansprüche 1,17	1-12
A	GB 811 135 A (BASF AG) 2. April 1959 (1959-04-02) Ansprüche 1-3	1-12
A	US 4 987 182 A (CREASY WALTER S) 22. Januar 1991 (1991-01-22) Spalte 2, Zeile 38; Anspruch 1	1-12
A	EP 0 761 241 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 12. März 1997 (1997-03-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

5. Dezember 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

16/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/09406

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6121409	A	19-09-2000	US 5981689 A 09-11-1999
		AU 1396499 A 07-06-1999	
		BR 9814680 A 03-10-2000	
		CA 2310675 A1 27-05-1999	
		CN 1286702 T 07-03-2001	
		EP 1034194 A1 13-09-2000	
		FI 20001106 A 29-06-2000	
		JP 2001523737 T 27-11-2001	
		NO 20002547 A 13-06-2000	
		PL 340545 A1 12-02-2001	
		WO 9925745 A1 27-05-1999	
		US 6194631 B1 27-02-2001	
		US 2001007064 A1 05-07-2001	
		ZA 9810466 A 17-05-1999	
GB 811135	A	02-04-1959	FR 1193628 A 04-11-1959
US 4987182	A	22-01-1991	US 4847324 A 11-07-1989
		AT 97940 T 15-12-1993	
		DE 68911021 D1 13-01-1994	
		DE 68911021 T2 31-03-1994	
		EP 0339731 A1 02-11-1989	
		ES 2059700 T3 16-11-1994	
EP 0761241	A	12-03-1997	JP 9157534 A 17-06-1997
		DE 69628791 D1 31-07-2003	
		EP 1358892 A1 05-11-2003	
		EP 0761241 A2 12-03-1997	
		JP 3335843 B2 21-10-2002	
		JP 9124955 A 13-05-1997	
		JP 2000342963 A 12-12-2000	
		KR 197888 B1 15-06-1999	
		SG 84496 A1 20-11-2001	
		TW 522024 B 01-03-2003	
		US 5797893 A 25-08-1998	